



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 42 37 576 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
C 04 B 35/50
C 04 B 35/00
H 01 B 12/00
C 30 B 25/02
// C30B 25/06,29/22

21 Aktenzeichen: P 42 37 576.2
22 Anmeldetag: 6. 11. 92
43 Offenlegungstag: 11. 5. 94

4

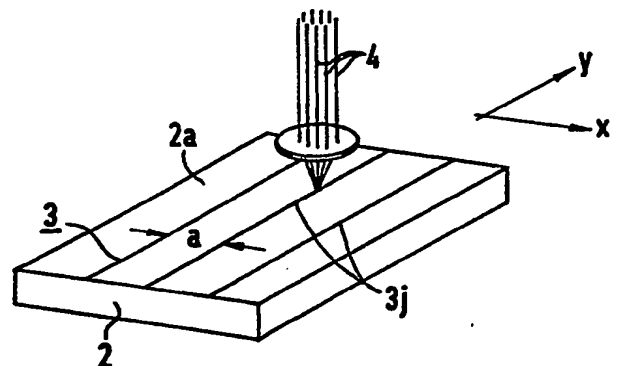
DE 42 37 576 A 1

71 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

72 Erfinder:
Wecker, Joachim, Dipl.-Phys. Dr., 8520 Erlangen, DE;
Matthée, Thorsten, Dipl.-Phys., 8500 Nürnberg, DE;
Kuhrt, Christian, Dipl.-Phys. Dr., 8551 Hemhofen, DE

54 Verfahren zur Herstellung einer texturierten Schicht aus einem Hoch- T_c -Supraleitermaterial auf einem metallischen Substrat

57 Mit dem Verfahren ist eine texturierte Schicht aus einem Hoch- T_c -Supraleitermaterial auf einem bandförmigen, metallischen Substrat (2) herzustellen. Zwischen dem Substrat (2) und der supraleitenden Schicht ist eine diffusionshemmende Sperrschicht mit vorbestimmter Textur vorzusehen. Erfindungsgemäß soll das Substrat (2) an seiner mit der Sperrschicht zu versehenen Oberfläche (2a) mit einem Muster (3) von mehreren, in Längsrichtung des Substrates verlaufenden, untereinander parallelen Defektsuren (3j) versehen werden, die bei der anschließenden Abscheidung des Sperrschichtmaterials zu einer entsprechenden Orientierung einer Kristallachse in der Sperrschicht führen.



DE 42 37 576 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 019/151

7/41

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer texturierten Schicht aus einem metalloxidischen Supraleitermaterial mit hoher Sprungtemperatur auf einem bandförmigen, metallischen Substrat, bei welchem Verfahren

- a) zunächst auf dem Substrat eine Diffusion zwischen dem Supraleitermaterial und dem Metall des Substrates hindernde Sperrschicht aufgebracht wird, die zumindest weitgehend eine Textur mit vorbestimmter Orientierung der Kristallachsen in der Schichtebene aufweist, und
- b) anschließend auf der Sperrschicht die Abscheidung und Ausbildung der supraleitenden Schicht mit von der Textur der Sperrschicht abhängiger Textur erfolgt.

Ein derartiges Verfahren ist aus der Veröffentlichung "Appl. Phys. Lett.", Vol. 60, No. 6, 10. 2. 1992, Seiten 769 bis 771 zu entnehmen.

Supraleitende Metalloxidverbindungen mit hohen Sprungtemperaturen T_c von vorzugsweise über 77 K, die deshalb mit flüssigem Stickstoff bei Normaldruck gekühlt werden können, sind allgemein bekannt. Diese Verbindungen werden deshalb auch als Hoch- T_c - oder Hochtemperatur-Supraleitermaterialien (Abkürzung: HTSL-Materialien) bezeichnet. Entsprechende Metalloxidverbindungen, bei denen es sich insbesondere um Cuprate handelt, basieren beispielsweise auf einem 4-Stoffsystem, wobei eine metallische Komponente ein seltenes Erdmetall oder Yttrium und eine weitere Komponente ein Erdalkalimetall sind. Hauptvertreter dieser Gruppe ist das Stoffsystem $Y-Ba-Cu-O$ (Abkürzung: YBCO). Daneben weisen auch Phasen von 5- oder höherkomponentigen, seltenerdfreien Cupraten wie z. B. des Stoffsystems $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ (Abkürzung: BSCCO) oder $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ (Abkürzung: TBCCO) Sprungtemperaturen T_c von deutlich über 77 K auf.

Es ist gelungen, mittels spezieller PVD- oder CVD-Prozesse dünne Schichten aus diesen HTSL-Materialien herzustellen, die eine hohe kritische Stromdichte (Stromtragfähigkeit) gewährleisten. Man ist deshalb auch bestrebt, mit solchen Schichten bandförmige Leiter auszubilden, wie sie generell von den konventionellen, metallischen Supraleitermaterialien, die mit flüssigem Helium gekühlt werden müssen, bekannt sind. Hierbei tritt jedoch im Gegensatz zu den konventionellen, metallischen Supraleitermaterialien die Problematik auf, daß die bekannte metalloxidischen HTSL-Materialien bei einer direkten Abscheidung auf metallischen Substraten wie z. B. aus speziellen $Ni-Cr-Mo$ -Legierungen (z. B. mit der Handelsbezeichnung "Hastelloy") oder aus Cu oder Ag im allgemeinen nur unbefriedigende supraleitende Eigenschaften aufweisen. Dies hat insbesondere seine Ursache darin, daß bei den üblichen erhöhten Temperaturen zur Ausbildung hochwertiger HTSL-Schichten eine starke Interdiffusion zwischen dem Metall des Substrates und dem HTSL-Material auftritt. Die Folge davon ist eine Verschlechterung der Kristallperfektion der HTSL-Schicht und damit der supraleitenden Kenndaten wie der Sprungtemperatur T_c und der kritischen Stromdichte J_c .

Zur Umgehung dieses Diffusionsproblems ist es bekannt, zwischen der Oberfläche eines metallischen Substrates und einer HTSL-Schicht eine spezielle, dünne

Sperrschicht, eine sogenannte "buffer layer" vorzusehen (vgl. z. B. "Appl. Phys. Lett.", Vol. 58, No. 11, 18. 3. 1991, Seiten 1202 bis 1204). Eine solche Sperrschicht sollte neben ihrer diffusionshindernden Wirkung auch ein texturiertes, insbesondere epitaktisches Wachstum des HTSL-Materials ermöglichen. Als Materialien für entsprechende Sperrschichten kommen vorzugsweise Oxide wie z. B. $SrTiO_3$ oder Y_2O_3 oder insbesondere Y-stabilisiertes ZrO_2 (Abkürzung: YSZ) in Frage.

Scheidet man nun ein HTSL-Material nach an sich bekannten Verfahren auf einer derartigen Sperrschicht ab, so kann man zwar erreichen, daß die kristallinen c-Achsen des HTSL-Materials zumindest weitgehend senkrecht zur Schichtoberfläche ausgerichtet sind; jedoch ist im allgemeinen eine Textur in der Schichtebene nicht vorhanden, d. h., die kristallinen a- und b-Achsen weisen dann nicht jeweils in nur eine einzige Richtung. Es ergeben sich so Großwinkelkorngrenzen, die als sogenannte "weak links" die Stromtragfähigkeit der HTSL-Schicht begrenzen. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn die Sperrschicht in der Substratebene eine enge Orientierungsverteilung, d. h. eine weitgehend gleiche Ausrichtung aller a- und b-Kristallachsen aufweist. Gemäß der eingangs genannten Veröffentlichung aus "Appl. Phys. Lett.", Vol. 60 können entsprechende bi-axial ausgerichtete Sperrschichten beispielsweise durch ein ionenunterstütztes Sputtern hergestellt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren anzugeben, mit dem sich texturierte HTSL-Schichten auf metallischen Substraten erhalten lassen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das bandförmige Substrat an seiner mit der Sperrschicht zu versehenen Fläche mit einem Muster von mehreren, in Längsrichtung des Substrates verlaufenden, untereinander parallelen Defektsuren versehen wird, die bei der anschließenden Abscheidung des Sperrschichtmaterials zu einer entsprechenden Orientierung einer der Kristallachsen in der Sperrschicht führen.

Die Erfindung geht dabei von der Tatsache aus, daß das Wachstum einer insbesondere oxidischen Sperrschicht bevorzugt an den Defektsuren beginnt, und zwar so, daß sich die orthogonalen Kristallachsen des Sperrschichtmaterials parallel zu den in Längsrichtung des Substrates verlaufenden Spuren anordnen. Dadurch wird eine Textur in der Substratebene erreicht, deren Schärfe von der Genauigkeit der Ausrichtung der stufenartigen Ränder bestimmt wird. Eine HTSL-Schicht wie z. B. aus YBCO kann dann ebenfalls mit fester Orientierungsbeziehung zu der darunterliegenden Sperrschicht aufwachsen. Man erhält so die gewünschte Ausrichtung der Körner in der HTSL-Schicht in der Ebene des bandförmigen Substrates und somit der entsprechend geformten HTSL-Schicht.

Aus der Halbleitertechnik ist zwar bekannt, eine künstliche Epitaxie von SbSi dadurch hervorzurufen, daß man ein amorphes Si-Substrat mit einer rillenartigen Mikrostruktur durch anisotropes Ätzen versieht (vgl. Buch von E.I. Givargizov: "Oriented Crystallization on Amorphous Substrates", Plenum Press, New York (US), 1991, Seiten 144 und 145). Die dort verwendeten Materialien und deren Kristallachsenorientierungen lassen sich jedoch nicht ohne weiteres mit denen der vorliegenden Erfindung vergleichen. Denn bei amorphen Unterlagen wird die Wachstumstextur allein durch das aufgeprägte Muster bestimmt. Demgegenüber sind die

für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Substrate schon kristallin. Solche Substrate erleichtern eine Ausbildung von texturierten Schichten aus dem Sperrschichtmaterial.

Ferner ist es aus "Physica C", Vol. 185—189, 1991, Seiten 1943 und 1944 bekannt, eine diffusionshemmende, polykristalline YSZ-Sperrschicht selbst mit einem Muster von Defektpuren dadurch zu versehen, daß man die Schichtoberfläche mit einem μm -feinen Diamantpulver poliert. Demgegenüber soll erfindungsgemäß ein Defektpurenmuster des Substrates auf eine an sich schon texturierte Sperrschicht übertragen werden. Da das Substrat gegenüber einer im allgemeinen sehr dünnen und somit gegenüber mechanischen Bearbeitungsverfahren entsprechend empfindlichen Sperrschichten wesentlich dicker sein kann, läßt sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Defektmuster entsprechend leichter und ohne die Gefahr von Beschädigungen der Sperrschicht ausbilden.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus den abhängigen Ansprüchen hervor.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird nachfolgend auf die schematische Zeichnung Bezug genommen, in deren Fig. 1 eine erste erfindungsgemäße Strukturierungsmöglichkeit der Oberfläche eines metallischen Substrates dargestellt ist. Fig. 2 zeigt die Beschichtung eines entsprechend strukturierten Substrates mit einem Sperrschichtmaterial. Aus Fig. 3 geht eine dabei zu erhaltende Textur der Sperrschicht hervor. In Fig. 4 ist eine weitere Strukturierungsmöglichkeit eines Substrates gemäß der Erfindung angedeutet.

Fig. 1 zeigt eine Schrägansicht auf ein Teilstück eines bandförmigen Substrates 2, dem ein Koordinatensystem mit einer y-Koordinate in Längsrichtung und mit einer x-Koordinate in Richtung der Breite bzw. quer dazu zugeordnet ist. Das Substrat 2 besteht aus einem Metall, das als ein Träger für ein HTSL-Material wie z. B. YBCO dienen kann. Hierfür geeignete Metalle sind beispielsweise Ag, Cu oder NiCrMo-Legierungen. Insbesondere sind Legierungen mit den Handelsbezeichnungen "Hastelloy" und "Inconel" geeignet. Das Substratmaterial ist vorzugsweise kristallin. Da ein texturiertes, insbesondere epitaktisches Wachstum des HTSL-Materials unmittelbar auf einem solchen Substrat 2 nicht ohne weiteres möglich ist, wird das Substrat mit einer diffusionshemmenden, insbesondere oxidischen Sperrschicht wie z. B. aus YSZ versehen. Als Sperrschichtmaterialien kommen auch Y_2O_3 , MgO oder CeO_2 in Frage. Diese Sperrschicht soll in ihrer Schichtebene texturiert sein, um so bei der anschließenden Abscheidung des HTSL-Materials in diesem eine davon abhängige Textur zu gewährleisten. Hierzu wird gemäß der Erfindung die zu beschichtende Oberfläche 2a des Substrates 2 mit einem Muster 3 von in Längsrichtung y zumindest annähernd parallel verlaufenden Defektpuren 3j versehen. Diese Defektpuren sind so ausgebildet, daß von ihnen bzw. ihren Rändern quasi als Keimbildungszentren aus bei der anschließenden Abscheidung des Materials der Sperrschicht ein geordnetes Kristallwachstum mit der gewünschten Textur gewährleistet ist. Aus diesem Grunde darf der Abstand a zwischen benachbarten Defektpuren 3j auch nicht zu groß sein. Im allgemeinen sollte er deshalb unter $10\ \mu\text{m}$ liegen. Die Defektpuren 3j sind gemäß dem dargestellten Ausführungsbeispiel mittels eines Strahles 4 eines Lasers, beispielsweise eines Nd-YAG-Lasers, erzeugt. Der Strahl 4 führt zu einem lokalen Aufschmelzen an der Oberfläche 2a im

Bereich der Spuren 3j, wodurch in das Substrat 2 mechanische Spannungen eingebaut werden, die als Keimbildungszentren dienen.

Die anschließende Abscheidung mit dem insbesondere oxidischen Sperrschichtmaterial, beispielsweise YSZ, ist in Fig. 2 in Schrägansicht angedeutet und durch gepfeilte Linien 6 veranschaulicht. Aus dem vergrößerten und stark schematisierten Ausschnitt dieser Figur ist ein stufenähnlicher Rand 7 einer Spur 3j ersichtlich, an dem das Kristallwachstum des oxidischen Sperrschichtmaterials so beginnt, daß sich die orthogonalen Kristallachsen des Materials parallel zu dem in Längsrichtung y verlaufenden Rand 7 anordnen. Eine so entstandene erste Reihe aus Kristalliten des Sperrschichtmaterials ist mit 8a bezeichnet. Ein weiterer Kristallit 8b in der nächsten Reihe wirkt als Keim für das sich in y-Richtung ausbreitende Kristallwachstum dieser Reihe.

Fig. 3 zeigt als Aufsicht schematisiert die so entstandene Textur 10 in der abgeschiedenen Sperrschicht 8. Auf diese Sperrschicht läßt sich nun in bekannter Weise das HTSL-Material aufbringen, wobei die Textur 10 vorteilhaft eine davon abhängige Textur des HTSL-Materials hervorrufen kann.

Für das vorstehende Ausführungsbeispiel wurde ein Erzeugen des Musters 3 der Defektpuren 3j mittels eines Laserstrahles 4 angenommen. Selbstverständlich sind auch andere, insbesondere mechanische Verfahren möglich, um entsprechende Spuren mit der angestrebten Wirkung bezüglich des Kristallwachstums auszubilden. Ein besonders einfaches Verfahren ist aus der Schrägansicht der Fig. 4 ersichtlich. Demgemäß kann das Substrat 2 in Längsrichtung y über ein Schleifpapier 12 so gezogen werden, daß die zu beschichtende Fläche 2a unter Ausbildung der Defektpuren 3j mechanisch aufgeraut wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer texturierten Schicht aus einem metalloxidischen Supraleitermaterial mit hoher Sprungtemperatur auf einem bandförmigen, metallischen Substrat, bei welchem Verfahren

a) zunächst auf dem Substrat eine Diffusion zwischen dem Supraleitermaterial und dem Metall des Substrates hindernde Sperrschicht aufgebracht wird, die zumindest weitgehend eine Textur mit vorbestimmter Orientierung der Kristallachsen in der Schichtebene aufweist, und

b) anschließend auf der Sperrschicht die Abscheidung und Ausbildung der supraleitenden Schicht mit von der Textur der Sperrschicht abhängiger Textur erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß das bandförmige Substrat (2) an seiner mit der Sperrschicht (8) zu versehenen Fläche (2a) mit einem Muster (3) von mehreren, in Längsrichtung (y) des Substrates (2) verlaufenden, untereinander zumindest annähernd parallelen Defektpuren (3j) versehen wird, die bei der anschließenden Abscheidung des Sperrschichtmaterials zu einer entsprechenden Orientierung einer der Kristallachsen in der Sperrschicht (8) führen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Defektpuren (3j) mit stufenähnlichen Längsrändern (7) erzeugt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Defektsuren (j) mittels eines Lasers (4) in die Substratfläche (2a) eingearbeitet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Defektsuren (3j) mechanisch in die Substratfläche (2a) eingearbeitet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratfläche (2a) mittels eines Schleifpapiers (12) unter Ausbildung der Defektsuren (3j) aufgeraut wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Defektsuren (3j) mit einem gegenseitigen Abstand (a) unter 10 µm ausgebildet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallines Substrat (2) vorgesehen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für das Substrat (2) Ag- oder Cu- oder eine NiCrMo-Legierung vorgesehen wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

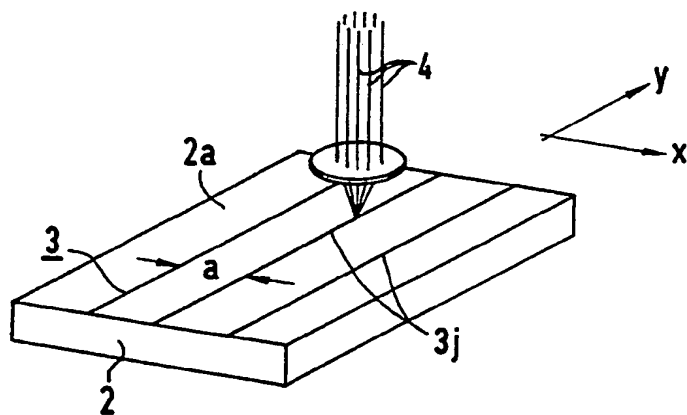


FIG 1

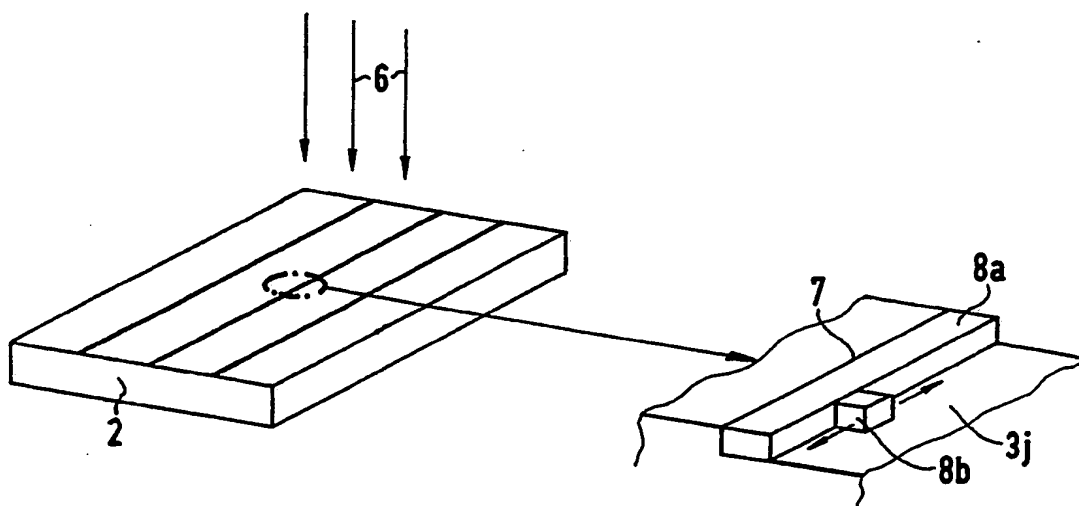


FIG 2

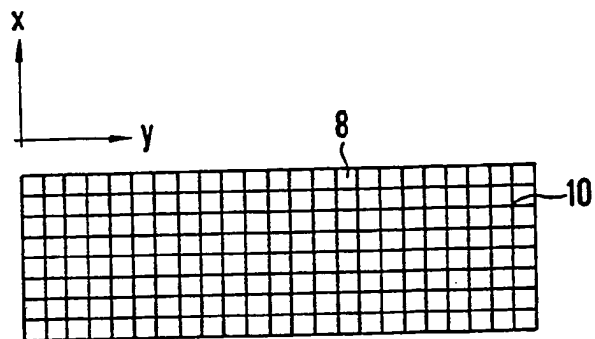


FIG 3

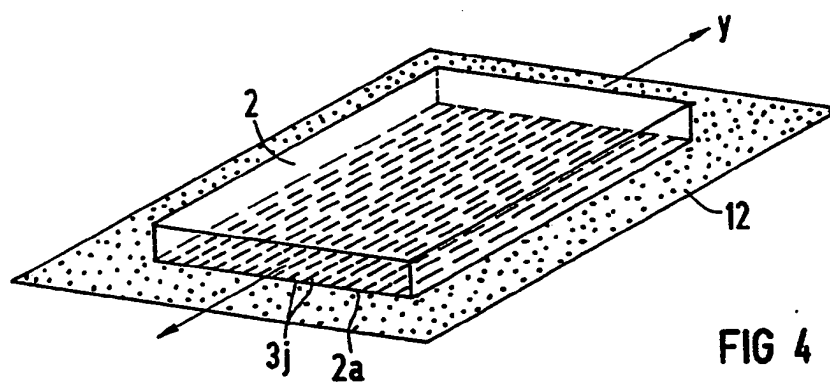


FIG 4